

学校编码: 10384
学号: 20620111151459

分类号__密级__
UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

均四甲苯选择性氧化制均苯四甲酸二酐动力学及固
定床反应器的模拟研究

Investigation of the kinetic and fixed-bed reactor for
selective oxidation of durene to pyromellitic dianhydride

曹茂洪

指导教师姓名: 陈秉辉 教授

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: __

评阅人: __

2014 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

均苯四甲酸二酐（英文简称 PMDA）是一种非常重要的有机化工原料，其用途广泛，是生产有机高分子材料聚酰亚胺的关键单体。国内外均苯四甲酸二酐供不应求，具有非常广阔的市场前景。目前国内外主要采用均四甲苯气相氧化法生产均苯四甲酸二酐，该法工艺较简单，污染小，易实现自动化控制，但是该工艺普遍存在均苯四甲酸二酐收率较低的问题，为此许多研究人员在研制高效催化剂方面做了大量工作，但是对于该反应体系热力学、动力学及反应器方面的研究却少之甚少，而这些对反应器及工艺的分析设计具有重要意义。因此本文对该反应体系的热力学、动力学及反应器做了较系统的分析研究，为相应催化剂开发及工业生产提供参考指导。

首先，本文对均四甲苯气相氧化反应的几个主副反应做了热力学分析计算，获得了各反应的反应焓变 $\Delta_r H_m^\theta$ 、反应吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\theta$ 及平衡常数 K 与温度的关系式，并利用 Aspen plus 软件进一步对主要反应进行热力学分析，结果表明在温度较低、 O_2 /均四甲苯比值相对较低时，在热力学上对均苯四甲酸二酐的生成是较有利的。

其次，本文以现有工业钒钛催化剂为基础，设计动力学测试实验，并利用 MATLAB 编程，采用最小二乘法对实验数据进行回归拟合，得到相应幂函数动力学方程；通过进一步的实验验证，以及统计学检验分析，表明所得宏观动力学方程拟合计算值与实验值吻合较好。

最后，建立拟均相二维模型方程，采用 Crank-Nicholson 隐式差分法，利用 MATLAB 编程对均四甲苯氧化反应固定床反应器进行了模拟，模拟结果与工业数据较为吻合，进一步模拟分析反应空速、进料均四甲苯浓度、熔盐温度、进料温度及反应管管径等因素对反应热点温度及二酐收率的影响。模拟结果表明该催化剂较适合的工艺操作参数为：空速 $3500\sim 5000h^{-1}$ ，进料浓度 $11\sim 15g/m^3$ ，熔盐温度 $380\sim 390^\circ C$ ，进料温度 $380\sim 390^\circ C$ ，反应管径约 25mm。

关键词 均苯四甲酸二酐 热力学分析 宏观动力学分析 固定床反应器模拟

Abstract

Pyromellitic dianhydride (PMDA) is a very important organic chemical raw materials and widely used in many fields, especially it is the key monomer for production of polyimide, which is one of the best comprehensive performance organic polymer materials. Now PMDA is in short supply both domestic and abroad, it has a broad market prospect. Nowadays the main stream method of PMDA production is via vapor phase durene oxidation, which is simple, low pollution and easy to implement automation control. However, the big problem existing in this method is the low yield of PMDA. In order to improve the yield, researchers have done lots of work on developing high efficient catalyst, but little has focused on thermodynamics, kinetics and reactor even though it is important for reactor design and process operation analysis. Herein, a systematic analysis and research on thermodynamics, kinetics and reactor of this reaction system has been done in this paper.

Firstly, thermodynamic analysis and calculation of several main reaction and side reactions in vapor phase durene oxidation was done. The formulas on reaction enthalpy, Gibbs free energy and equilibrium constant of all reactions changed with temperature was obtained. And further thermodynamic analysis was carried out on Aspen plus, The results show that low temperature and relatively low O_2 / durene ratio is beneficial to the production of PMDA.

Secondly, based on the existing industrial vanadium titanium catalyst, dynamic test experiment was designed, and the experimental data were fitted to obtain power function kinetic equations by using the MATLAB programming according to least squares regression. The further experiment and the analysis of the statistical tests show that the calculated value agree well with the experimental values.

Finally, the pseudo homogeneous two-dimensional fixed-bed reactor model equation was established, and Crank-Nicholson implicit finite difference method was used to solve the model equation to simulate the fixed bed reactor on durene oxidation

with MATLAB programming, the simulation results tallies with the industrial data. Furthermore the effects of operation conditions such as reaction space velocity, feed concentration of durene, coolant temperature, feed temperature and reactor tube diameter on the hot spot temperature and yield of pyromellitic dianhydride were simulated and discussed. The simulation results show that more suitable (although may not be optimal) operating parameters for the process are: space velocity $3500\sim 5000\text{h}^{-1}$, feed concentration of durene $11\sim 15\text{g/m}^3$, coolant temperature $380\sim 390^\circ\text{C}$, feed temperature $380\sim 390^\circ\text{C}$ and reactor tube diameter about 25 mm.

Key Words: Pyromellitic dianhydride; Thermodynamics Analysis; Macrokinetics Analysis; Fixed-bed reactor simulation

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 均苯四甲酸二酐的性质及其应用	2
1.3 均苯四甲酸二酐的生产方法	3
1.4 均四甲苯气相氧化法制二酐研究现状	5
1.4.1 均四甲苯气相氧化法工艺简介	5
1.4.2 均四甲苯气相氧化法反应机理研究进展	6
1.4.3 均四甲苯气相氧化法催化剂研究进展	8
1.4.4 均四甲苯气相氧化制二酐动力学研究进展	9
1.4.5 均四甲苯气相氧化制二酐反应器研究现状	13
1.5 固定床反应器研究现状	13
1.5.1 固定床反应器的结构分类	13
1.5.2 固定床反应器的数学模型	14
1.6 论文主要内容与意义	18
第二章 均四甲苯氧化反应的热力学分析	19
2.1 独立反应数的选取及反应物的物性数据	19
2.2 各独立反应焓变的计算	21
2.3 各独立反应吉布斯自由能和平衡常数的计算	23
2.4 Aspen plus 热力学计算分析	26
2.5 本章小结	29
第三章 均四甲苯氧化制二酐宏观动力学分析	30
3.1 均四甲苯氧化反应网络的选择确定	30
3.2 宏观动力学测试实验部分	33
3.2.1 实验流程与装置	33
3.2.2 反应物及产物的定量分析	35
3.2.3 动力学实验数据分析	40
3.3 宏观动力学模型参数的估算	42

3.3.1 动力学模型参数的估算.....	42
3.3.2 动力学模型参数的检验及比较分析.....	47
3.4 本章小结	50
第四章 均四甲苯氧化制二酐固定床反应器的数值模拟	51
4.1 拟均相二维模型的建立	51
4.2 模型方程的求解方法	54
4.3 模型传热传质参数计算.....	58
4.4 反应器的数值模拟	61
4.4.1 反应空速对反应过程的影响.....	66
4.4.2 反应物初始浓度对反应过程的影响.....	67
4.4.3 熔盐温度对反应过程的影响.....	69
4.4.4 原料气入口温度对反应过程的影响.....	71
4.4.5 反应管尺寸对反应过程的影响.....	73
4.5 本章小结	75
第五章 结论与展望.....	76
符号说明.....	78
参考文献.....	80
硕士期间发表的论文	87
致 谢.....	88

Table of Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 The properties of pyromellitic dianhydride and its application.....	2
1.3 The production methods of pyromellitic dianhydride	3
1.4 The present situation of producing pyromellitic dianhydride via vapor phase oxidation of durene	5
1.4.1 Process of durene vapor phase oxidation.....	5
1.4.2 The research progress of durene gas phase oxidation reaction mechanism...	6
1.4.3 The research progress of catalyst on durene gas phase oxidation	8
1.4.4 The research progress of kinetics on durene gas phase oxidation	9
1.4.5 The present situation of reactor on durene gas phase oxidation	13
1.5 The present situation of fixed bed reactor	13
1.5.1 Structure classification of fixed bed reactor	13
1.5.2 Mathematical models of fixed bed reactor.....	14
1.6 The Objectives and plans of the thesis	18
Chapter 2 Thermodynamic analysis of durene oxidation reaction.....	19
2.1 The selection of independent reaction and property data of reactants.....	19
2.2 Calculation of all independent reaction enthalpy	21
2.3 Calculation of all independent reaction Gibbs free energy and equilibrium constant	23
2.4 Thermodynamic analysis via Aspen plus	26
2.5 The summary of this chapter	29
Chapter 3 Macro kinetics analysis of durene oxidation reaction	30
3.1 The determination of durene oxidation reaction network.....	30
3.2 The macro kinetics test.....	33
3.2.1 The experimental apparatus	33
3.2.2 Quantitative analysis of reactant and product.....	35

3.2.3 Analysis of experimental data.....	40
3.3 The estimation and validation of kinetic model parameters	42
3.3.1 The estimation of kinetic model parameters.....	42
3.3.2 The validation and analysis of kinetic model	47
3.4 The summary of this chapter	50
Chapter 4 The numerical simulation of fixed bed reactor on durene	
oxidation to pyromellitic dianhydride.....	51
4.1 The establishment of pseudo-homogeneous two-dimensional model	51
4.2 The method of calculating the model equation.....	54
4.3 Calculation of the heat and mass transfer parameters	58
4.4 The numerical simulation of reactor	61
4.4.1 The influence of space velocity on the reaction process.....	66
4.4.2 The influence of initial concentration of reactants on the reaction process.	67
4.4.3 The influence of coolant temperature on the reaction process	69
4.4.4 The influence of feed gas inlet temperature on the reaction process	71
4.4.5 The influence of the reactor tube diameter on the reaction process	73
4.5 The summary of this chapter	75
Chapter 4 Conclusion and prospect.....	76
Nomenclature	78
Reference.....	80
List of publications	87
Acknowledgements.....	88

第一章 绪论

1.1 引言

均苯四甲酸二酐（1,2,4,5-苯四甲酸二酐，简称二酐）是一种非常重要的化工原料^[1]，二酐及其衍生物用途广泛，尤其是二酐是生产聚酰亚胺的主要单体之一^[2]。而聚酰亚胺是综合性能最佳的有机高分子材料之一，它质轻，柔韧性好，耐温高达 400℃ 以上，耐化学腐蚀，抗辐射性能突出，可制成薄膜、纤维、漆包线、铸塑零件等产品，已被广泛用于航空、航天、微电子、液晶、分离膜等领域^[3-5]，2007 年全球聚酰亚胺的年消费量为 6 万吨左右，且每年增长迅速，对二酐的需求也日益增大^[6]。此外二酐还可用于生产环氧树脂固化剂、增塑剂、醇酸树脂涂料等等^[7]。目前国内外二酐的产能情况约为年产 1.8 万吨，但由于平均开工率不足，全球仍存在较大缺口。且在下游产业（IT 产业、电子工业，汽车工业等）的高速增长带动下，二酐全球市场需求预计将以年平均 10% 以上的增长率增长，所以说二酐拥有巨大的市场前景。

均苯四甲酸二酐的生产方法较多，且采用的原料不同，选择的工艺路线也不一样，即使采用同一种原料，其生产工艺也有多种。概括起来，目前国内外主要生产工艺有两大类^[8]：一是以偏三甲苯为原料，包括偏三甲苯与丙烯进行的烷基化法或与 CO 进行的羰基化法；二是以均四甲苯为原料，包括早期的液相氧化法，及目前多数企业采用的空气气相氧化法；随着石化工业的发展，C10 芳烃馏分产量剧增，使得原料均四甲苯成本大幅度下降，并且由于均四甲苯气相氧化法，生产工艺较简单，污染小，易实现自动化控制，已成为国内外目前生产二酐的主要方法。

均四甲苯气相氧化法目前存在主要的问题是均苯四甲酸二酐收率过低，生产中往往只达到理论最高收率的 50%。为了提高收率，许多人在研制高效催化剂上做了很多工作，而对反应热力学及动力学方面的研究则少之又少。均四甲苯气相氧化制二酐的反应是一个强放热反应，目前多采用列管式固定床反应器，反应热点对产物分布及安全生产等都影响重大，反应器的分析设计对提高二酐产率也具

有重要意义。因此本研究希望通过对该反应体系的热力学，动力学及反应器进行模拟研究，利用数学模拟进行分析优化，期望能够对该反应有更好的了解，对相应催化剂的研究开发、工业放大及操作参数的优化有所帮助。

1.2 均苯四甲酸二酐的性质及其应用

均苯四甲酸二酐(pyromellitic dianhydride, 英文简称 PMDA), 又称为 1,2,4,5-苯四甲酸二酐, 是一种非常重要的化工原料。其 CAS 号为 89-32-7, 分子式 $C_{10}H_2O_6$, 分子量为 218.12, 其结构式如图 1.1 所示, 常温常压下 PMDA 为白色粉末或针状结晶, 熔点为 $283\sim 286^{\circ}\text{C}$, 沸点为 $397\sim 400^{\circ}\text{C}$, 密度为 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$, 溶于二甲亚砜, 二甲基甲酰胺, 乙腈, 丙酮等溶剂, 不溶于氯仿, 苯, 在潮湿空气或水中容易水解成均苯四甲酸, 其具有中等毒性, 遇火可燃^[1]。

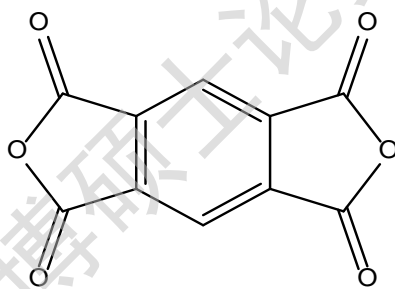


图 1.1 均苯四甲酸二酐 (PMDA) 结构式

Fig 1.1 The Molecular structural formula of PMDA

均苯四甲酸二酐有着特殊的结构性质, 分子中具有四个羧酸基, 并且都是对称的, 故可发生醇化、酰氯化、酰胺化、腈化等多种化学反应, 使其及其衍生物具有各种广泛的用途^[9, 10]。其最主要的用途是用于生产高性能的聚酰亚胺材料, 此外均苯四甲酸二酐还常用于生产增塑剂、环氧树脂固化剂、表面活性剂等等。

(1) 合成工程塑料聚酰亚胺 (PI)

PI 是综合性能最佳的有机高分子材料之一, 被称为 21 世纪最有希望的工程塑料之一, 它一般由二酐和芳香族二胺合成。PI 长期使用温度范围为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$, 无明显熔点, 高绝缘性能, 103Hz 下介电常数 4.0, 介电损耗仅 $0.004\sim 0.007$, 属 F 至 H 级绝缘材料, 具有质轻, 柔韧性好, 耐热, 耐化学腐蚀等特性, 其合成产品在诸多尖端技术部门, 如航空、航天、电子工业等领域已得到广泛^[6]。

(2) 合成增塑剂

由二酐与其相应的醇反应可以得到均苯四酸四丁酯(TBPM)和均苯四酸四辛酯(TOPM)等^[11],它们具有良好的电绝缘性和耐热性,可以用来生产耐热高压电缆、高级人造革和浸渍剂;其相应合成物广泛用于汽车坐垫,电器内部件及半导体的包覆材料。而均苯四甲酸四(2-乙基己)酯^[12],是聚氯乙烯的耐热增塑剂,可用于生产 102~120℃耐热电缆,特殊的耐久耐热塑料制品,医药及食品方面使用的聚氯乙烯制品。

(3) 生产表面活性剂

二酐和高碳醇进行分步酯化反应可制得具有生物降解性能的绿色表面活性剂或乳化剂,这些表面活性剂具有优良的表面张力、乳化、润湿等特性。

(4) 生产环氧树脂固化剂^[13]

二酐做固化剂常用于用环氧树脂进行浇铸和层压制造电机材料特别是制造防漏电电机材料时。采用二酐作固化剂不仅可以制成绝缘性能好的大型铸件,且耐热性可达 200~250℃,此外由于其具有快速粘结性,可制得耐冲击性胶粘剂。

除此之外二酐还可用作水处理剂、金属缓蚀剂、柴油的低温性能改进剂、电子摄影色调改善剂,制耐高温润滑剂、染料等等^[14, 15]。2013 年国内外二酐的产能情况为年产 1.6 万吨,世界总产能与总需求整体保持平衡,但由于平均开工率不足,全球仍存在 2000~3000 吨的供应缺口,且二酐全球市场需求预计将以年平均 10% 以上的增长率增长,预计到 2015 年,全球二酐需求量将达到 2 万吨以上,而目前二酐主要生产商是国外的杜邦、赫斯特等公司,国内企业总体生产能力还较小,每年都需要进口,所以加大二酐生产的开发研究具有重要意义。

1.3 均苯四甲酸二酐的生产方法

1851 年均苯四甲酸二酐在苯六甲酸热分解时首次被发现,到 1960 年杜邦公司首次以均四甲苯为原料,建立二酐生产装置,再到后来日本古河电器、德国德威巴化学公司建立空气氧化法,至今国内外已经形成了多种不同的二酐生产工艺,这些工艺或者原料不同,或者氧化剂不同,或者反应器不同等等。从原料角度分类而言,主要有三种即偏三甲苯烷基化法、一氧化碳法和均四甲苯氧化法^[16-19]。

(1) 偏三甲苯烷基化法

偏三甲苯烷基化法是指由偏三甲苯先进行甲基化或者异丙基化生成均四甲苯或者 5-异丙基偏三甲苯,然后再进行气相或者液相氧化制得均苯四甲酸二酐的方法,如日本太田等^[16]用 5-异丙基偏三甲苯在 V_2O_5 - P_2O_5 催化剂上进行空气气相氧化得到质量收率为 79%,纯度为 93%的二酐。随着石油化工的发展,偏三甲苯易得价廉,为利用 5-异丙基偏三甲苯生产二酐创造了条件。日本古河电气公司、德国赫斯特等都曾采用此法进行生产,我国黑龙江石化研究所、上海焦化厂、牡丹江化工三厂等都对该法进行过试验开发生产。但是因为该法生产费用较高,相应工艺装备也不够先进,市场竞争力不足。

(2) 一氧化碳法

一氧化碳法是指首先将偏三甲苯和一氧化碳反应制得高纯度的 2,4,5-三甲基苯甲醛,然后再将 2,4,5-三甲基苯甲醛经过氧化制得二酐的方法。例如专利 JP62027043^[20]中报道了利用在三氟甲磺酞酸将偏三甲苯和一氧化碳反应制得 2,4,5-三甲基苯甲醛,然后再利用催化剂与氧气发生液相氧化得到均苯四甲酸,最后脱水得到二酐。该工艺副反应较少,收率也较高,对设备腐蚀性较小,但多处于试验阶段,工艺并不成熟。

(3) 均四甲苯氧化法

均四甲苯氧化法生产二酐是目前国内外使用最广泛的方法,该法又可以分为液相氧化法和气相氧化法两种。

均四甲苯液相氧化法是早期常用方法,首先将均四甲苯用硝酸等液相氧化制成均苯四甲酸,然后再脱水成二酐。例如专利 US4694089A^[21]中报道了在槽式干燥机中将液相氧化制得的均苯四甲酸与一定量的热载介质混合后,在氮气保护下脱水制备二酐,该法对设备腐蚀性较大,后处理较繁琐。

均四甲苯气相氧化法只需要利用催化剂在空气中一步制备得到二酐。该法工艺简单,省去了脱水成二酐的工序,且与空气为氧化剂,可连续生产,方便自动化操作。随着石油化工的发展,均四甲苯越来越容易获得,均四甲苯空气氧化法也成为目前国内外二酐生产企业最青睐的方法,其研究报道也较多。

我国从 20 世纪 60 年代开始进行二酐的试验研究和试生产,最初采用的是 1,2,4-三甲基苯氯甲基化、硝酸氧化再用高锰酸钾氧化的工艺路线。70 年代主要开展了以偏三甲苯为原料的工艺路线,90 年代初建立了以均四甲苯空气气相氧

化法的工艺路线,使我国二酐生产迈上一个新台阶。目前国内也有将近三四十家二酐生产企业,如黑龙江省牡丹江石化集团股份有限公司牡丹江化工三厂,上海焦化总厂特种炭黑厂、江苏溧阳市化学工业公司、常熟市联邦化工有限公司等等,其生产方法多采用均四甲苯空气氧化法,故加大加深该法的研究具有重要意义。

1.4 均四甲苯气相氧化法制二酐研究现状

1.4.1 均四甲苯气相氧化法工艺简介

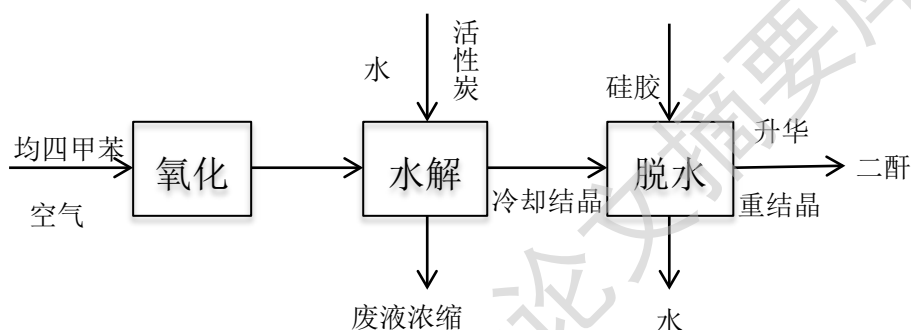


图 1.2 均四甲苯气相氧化法工艺流程简图

Fig 1.2 Process flow sheet of durene to PMDA by vapor phase oxidation

如图 1.2 所示为国内某企业均四甲苯气相氧化法制二酐工艺的典型流程^[22],这也是目前多数企业所通用流程,只是具体操作细节处理技术有所区别,该工艺基本分为氧化、水解、浓缩或干燥、脱水和升华工序。

氧化工序: 是工艺中最关键的一道,一般是将固体的均四甲苯经加热熔化,汽化与热空气混合后,然后进入固定床氧化反应器中,催化氧化生成二酐及副产物,二酐粗产品经换热冷却再捕集获得。

水解、浓缩工序: 二酐粗产品在水解釜中加一定量的水和活性炭,经加热水解后,热过滤器去除活性炭和其他杂质,冷却结晶后再经过离心机甩干,得到均苯四甲酸粗产品,浓缩是将工艺废液经浓缩处理,将其水循环使用,而其废渣通常焚烧处理。此外也可以将水解工序出来的湿均苯四甲酸产品直接经旋风干燥器干燥得均苯四甲酸粗产品。

脱水、升华工序: 均苯四甲酸粗产品在脱水釜中,在加热及真空条件下除去粗产品中的游离水和分子生成粗酐,同时脱去低沸点副产物;脱水后的粗酐在其表面上加一定量的硅胶,在升华釜内加热及高真空的状态下使其升华重结晶,最

后就可以得到产品均苯四甲酸二酐。

1.4.2 均四甲苯气相氧化法反应机理研究进展

均四甲苯气相氧化制二酐法的关键之一在于氧化工序,而了解其中的反应机理对催化剂制备设计以及工艺优化有着重要作用,该反应为选择性氧化过程,目前研究主要认为该反应遵循马尔斯-范克雷维伦机理 (Mars-Van Krevelen mechanism) [23]。它又被称为氧化还原机理,其基本假设为催化剂中的晶格氧参与氧化过程。其反应历程包括以下两个步骤:处于氧化态的氧化物催化剂被反应物还原;处于还原态的催化剂再被 O_2 氧化成氧化态,构成氧化还原循环。该机理可用如下的原理及特征进行描述[24, 25]:

(1) 如图 1.3 所示,对于主产物而言,选择性氧化过程既有连串副反应又有平行副反应。其中热力学上最稳定的 CO_x (CO 和 CO_2) 是最主要的副产物。它既可以由反应物完全氧化而得(平行副反应),也可由产物深度氧化而得(连串副反应)。所以要高收率的获得主产物 E,则必须同时抑制连串副反应和平行副反应。

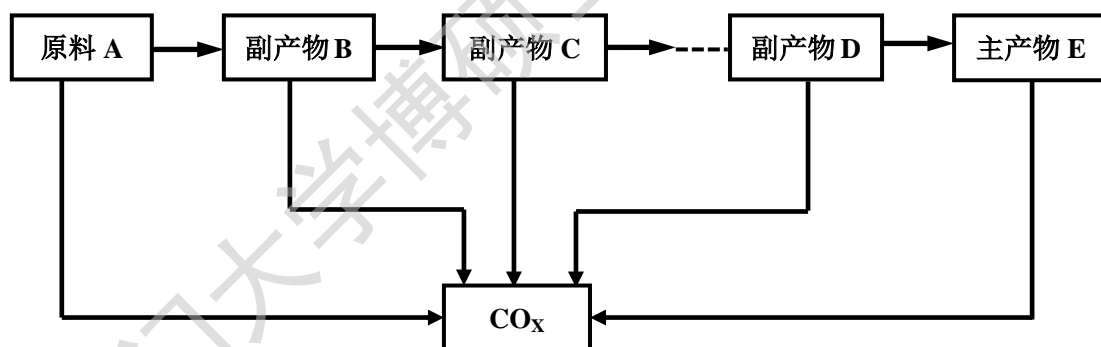


图 1.3 选择性氧化反应的一般路径

Fig 1.3 The general path of selective oxidation

(2) 一般说来,选择性氧化的控制步骤都是反应物分子中最弱的 C-H 的活化。这一过程是在催化剂的 $Me^{n+}-O^{2-}$ (其中 Me^{n+} 指的是金属阳离子, O^{2-} 指的是与金属阳离子配位的晶格氧) 上发生的。 $Me^{n+}-O^{2-}$ 通常被认为是一对共轭的酸碱中心。其 O^{2-} 的碱性(亲核能力)直接关系到反应的选择性。

(3) 反应分两步进行,即催化剂先被反应物还原后再被 O_2 氧化,构成一个氧化还原循环。而反应的活性取决于催化剂中 Me-O 的键能,氧气扩散速率及电子的迁移能力。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库